

**ENERGY BEAM-CURABLE COMPOSITION AND CURED PRODUCT THEREFROM**

Patent number:	JP10120766	Also published as:
Publication date:	1998-05-12	 JP10120766 (
Inventor:	TANIGUCHI NOBUO; YOKOSHIMA MINORU	
Applicant:	NIPPON KAYAKU CO LTD	
Classification:		
- International:	C08G59/68; C08F2/44; C08F2/50	
- european:		
Application number:	JP19960297024 19961021	
Priority number(s):		

**Abstract of JP10120766**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject composition excellent in curability and gloss, suitable for e.g. cured film for food cans, comprising a cationic polymerizable substance, a sulfonium salt-based thermally latent cationic polymerization initiator and a pigment.

**SOLUTION:** This energy beam-curable composition comprises (A) a cationic polymerizable substance such as a bisphenol-type epoxy resin, (B) a sulfonium salt-based thermally latent cationic polymerization initiator, and (C) a sulfonium salt-based cationic photopolymerization initiator, and (D) as an optional ingredient, a pigment such as carbon black. It is preferable that the proportions for the components A to D to be used are as follows: A: 49.7-99.7wt.%; B+C: 1-10wt.%; and D: 10-60wt.%.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-120766

(43)公開日 平成10年(1998)5月12日

(51)Int.Cl.  
C 08 G 59/68  
C 08 F 2/44

2/50

識別記号

F I  
C 08 G 59/68  
C 08 F 2/44

2/50

A  
B

審査請求 未請求 請求項の数 3 FD (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平8-297024

(22)出願日 平成8年(1996)10月21日

(71)出願人 000004086  
日本化薬株式会社  
東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72)発明者 谷口 信雄  
埼玉県浦和市井沼方263

(72)発明者 横島 実  
茨城県取手市井野台4-6-32

(54)【発明の名称】 エネルギー線硬化性組成物及び物品

(57)【要約】

【課題】顔料系で特に硬化性に優れ、硬化物は、光沢に優れた新規なエネルギー線硬化性組成物及びその硬化物を提供する。

【解決手段】カチオン重合性物質(A)とスルホニウム塩系熱潜在性カチオン重合開始剤(B)と波長360nm以上の波長領域における最大モル吸光係数が100以上のスルホニウム塩系光カチオン重合開始剤(C)及び任意成分として顔料(D)を含有することを特徴とするエネルギー線硬化性組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】カチオン重合性物質（A）とスルホニウム塩系熱潜在性カチオン重合開始剤（B）と波長360nm以上の波長領域における最大モル吸光係数が100以上のスルホニウム塩系光カチオン重合開始剤（C）及び任意成分として顔料（D）を含有することを特徴とするエネルギー線硬化性組成物。

【請求項2】波長360nm以上の波長領域における最大モル吸光係数が100以上のスルホニウム塩系光カチオン重合開始剤（C）がチオキサントン構造を有するスルホニウム塩であることを特徴とするエネルギー線硬化性組成物。

【請求項3】請求項1又は2に記載の組成物の硬化皮膜を有する物品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エネルギー線硬化性組成物及びその硬化物に関するもので、更に詳しくは、光照射又は光照射と熱により硬化するカチオン重合性組成物及びその硬化物に関するものである。特に顔料を含む組成物において、硬化性に優れたエネルギー線硬化性組成物及びその硬化物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】光照射によりエポキシ化合物などのカチオン重合性化合物を硬化させる触媒及びその組成物の例は、特開昭50-151997号、特開昭50-158680号等に記載されている。加熱によりエポキシ化合物などのカチオン重合性化合物を硬化させる触媒及びその組成物が記載されているものとして、特開昭56-152833号、特開昭58-37003号、特開昭63-223002号、特開平2-178319号、特開平3-17119号などが知られている。また、光照射及び熱によりエポキシ化合物などのカチオン重合性化合物を硬化させる触媒及びその組成物について、特開平2-196812号などに記載されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】前記に述べたように、光照射又は光照射と熱によりエポキシ化合物などのカチオン重合性化合物は種々検討されているが、顔料を含有してなる組成物に関する硬化性が不十分であり、改善の提案も十分ではない。又、光重合性組成物の使用分野が拡大するにつれて、市場の要求に対応ように、新規な組成物の提供が求められている。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の課題を解決するため鋭意研究の結果、カチオン重合性物質を含有する組成物において、スルホニウム塩系熱潜在性カチオン重合開始剤と波長360nm以上の波長領域における最大モル吸光係数が100以上のスルホニウム塩系光カチオン重合開始剤を含有させることにより、硬化

性に優れ、特に顔料を含有する組成物においても硬化性に優れたエネルギー線硬化性組成物及びその硬化物を提供することに成功した。すなわち、本発明は、（1）カチオン重合性物質（A）とスルホニウム塩系熱潜在性カチオン重合開始剤（B）と波長360nm以上の波長領域における最大モル吸光係数が100以上のスルホニウム塩系光カチオン重合開始剤（C）及び任意成分として顔料（D）を含有することを特徴とするエネルギー線硬化性組成物、（2）波長360nm以上の波長領域における最大モル吸光係数が100以上のスルホニウム塩系光カチオン重合開始剤（C）がチオキサントン構造を有するスルホニウム塩であることを特徴とするエネルギー線硬化性組成物、（3）（1）又は（2）に記載の組成物の硬化皮膜を有する物品、に関するものである。

【0005】本発明の組成物において、好ましいカチオン重合性物質（A）の具体例としては、例えばエポキシ基を有する化合物、ビニル型化合物、スピロオルソカーボネート化合物等があげられる。エポキシ基を有する化合物としては、例えばビスフェノールA、ビスフェノールF等のビスフェノールとエピクロロヒドリンの反応物であるビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノール・ノボラック、クレゾール・ノボラック等のノボラック樹脂とエピクロロヒドリンの反応物であるノボラック型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、フェニルグリシンジルエーテル、多価アルコール類のポリグリシンジルエーテル等のグリシンジルエーテル化合物、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカーボキシレート、ビス（3,4-エポキシシクロヘキシル）アジペート、ビニルシクロヘキセンジオキシド、2-[3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3,4-エポキシ]シクロヘキサンメタジオキサン、1,2-エポキシ-p-ビニルシクロヘキセン等の環式エポキシ化合物等を挙げることができる。

【0006】ビニル型化合物としては、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-クロロメチルスチレン等のスチレン類；n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシリビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル類；アリルビニルエーテル、1-オクタヒドロナフチルビニルエーテル等のアルケニルビニルエーテル類；エチニルビニルエーテル、1-メチル-2-プロペニルビニルエーテル等のアルキニルビニルエーテル類；フェニルビニルエーテル、p-メトキシフェニルビニルエーテル等のアリールビニルエーテル類；ブタンジオールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、シクロヘキサンジオールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル等のアルキルポリビニルエーテル類；1,4-ベンゼンジメタノールジビニルエーテル、m-

3

フェニレンビス(エチレングリコール)ジビニルエーテル等のアラルキルジビニルエーテル類；ハイドロキノンジビニルエーテル、レゾルシノールジビニルエーテル等のアリールジビニルエーテル類；ポリエステルポリビニルエーテル類；ポリウレタンポリビニルエーテル類等がある。

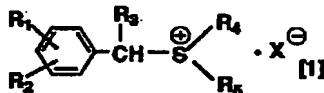
【0007】スピロオルソカーボネート化合物としては、例えば1, 5, 7, 11-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、3, 9-ジベンジル-1, 5, 7, 11-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン等や1, 4, 6-トリオキサスピロ[4, 4]ノナン、2-メチル-1, 4-6-トリオキサスピロ[4, 4]ノナン、1, 4, 6-トリオキサスピロ[4, 5]デカン等のスピロオルソエステル化合物等があげられる。

【0008】これらの成分(A)は単独若しくは2種以上を併用して用いても差し支えない。また、これらの成分(A)のうち特にエポキシ基を有する化合物が好んで使用される。

【0009】本発明で用いる成分(B)のスルホニウム塩系熱潜在性カチオン重合開始剤は、加熱によりカチオンを発生する重合開始剤である。カチオンを発生する温度としては、例えば好ましくは60から200°C、より好ましくは75から170°C程度である。成分(B)としては、例えば下記一般式〔1〕～〔5〕で示されるスルホニウム塩化合物等を例示することができる。これら化合物は、例えば特開昭63-152619号公報、特開昭63-223002号公報、特開平2-1470号公報、特開平3-59001号公報、特開平3-237107号公報、特開平5-140210号公報等に記載されている。

【0010】

【化1】

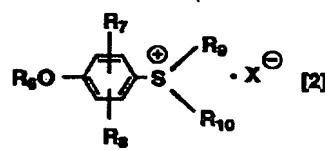


【0011】(式〔1〕中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ビニル基、カルバモイル基又はアルカノイル基を表し、R<sub>3</sub>は水素原子、アルキル基又は置換されていてもよいフェニル基を表し、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>は、同一又は異なる直鎖又は分枝のアルキル基、置換されていてもよいアルキル基又はベンジル基であり、R<sub>4</sub>とR<sub>5</sub>は、一体となって結合してもよく、Xは、SbF<sub>6</sub>、PF<sub>6</sub>、AsF<sub>6</sub>又はBF<sub>4</sub>を表す。)

【0012】

【化2】

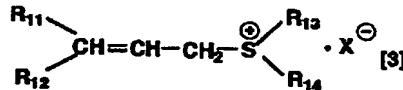
4



【0013】(式〔2〕中、R<sub>6</sub>は、水素原子、アルキル基、アルキルカルボニル基、ベンジル基、フェニル基、ベンジルカルボニル基又はベンゾイル基を表し、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>は、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表し、R<sub>9</sub>は、置換されていてもよい不飽和結合を含むアルキル基、置換されていてもよいベンジル基又はフェナシル基を表し、R<sub>10</sub>は、アルキル基又は置換されていてもよいベンジル基を表し、Xは、SbF<sub>6</sub>、PF<sub>6</sub>、AsF<sub>6</sub>又はBF<sub>4</sub>を表す。)

【0014】

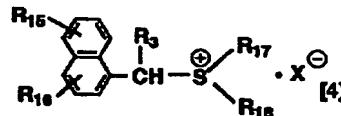
【化3】



【0015】(式〔3〕中、R<sub>11</sub>は、水素原子、アルキル基又はシアノ基を表し、R<sub>12</sub>は、アルキル基、アルコキシカルボニル基、又は置換されていてもよいアルキル基又はベンジル基であり、R<sub>13</sub>とR<sub>14</sub>は一体となって結合してもよく、Xは、SbF<sub>6</sub>、AsF<sub>6</sub>又はBF<sub>4</sub>を表す。)

【0016】

【化4】

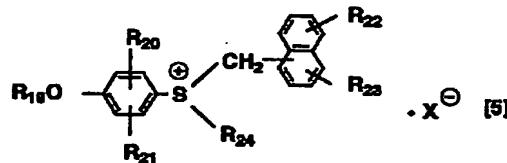


30

【0017】(式〔4〕中、R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアルコキシ基を表し、R<sub>17</sub>、R<sub>18</sub>は、同一又は異なる直鎖又は分枝のアルキル基、置換されていてもよいアルキル基又はベンジル基であり、R<sub>17</sub>とR<sub>18</sub>は、一体となって結合してもよく、Xは、SbF<sub>6</sub>、PF<sub>6</sub>、AsF<sub>6</sub>又はBF<sub>4</sub>を表す。)

【0018】

【化5】



【0019】(式〔5〕中、R<sub>20</sub>は、水素原子、アルキル基、アルキルカルボニル基、ベンジル基、フェニル

50

基、ベンジルカルボニル基又はベンゾイル基を表し、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>は、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表し、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアルコキシ基を表し、R<sub>14</sub>は、アルキル基又は置換されていてもよいベンジル基を表し、Xは、SbF<sub>6</sub>、PF<sub>6</sub>、AsF<sub>6</sub>、又はBF<sub>4</sub><sup>-</sup>を表す。)

【0020】これらのスルホニウム塩化合物は、例えば、次の方法で得ることができる。ベンジルプロマイド、ベンズヒドリルプロマイドのようなα-置換ベンジルハイライド、シンナミルプロマイド、クロチルプロマイド、プロパルジルプロマイドのような不飽和結合を有するハイライド、又は1-ブロモメチルナフタレンのようなハロゲン化メチルナフタレン誘導体等とそれぞれ対応するスルフィド化合物を等モルづつ、必要に応じてメチルアルコール、アセトン、アセトニルトリル等の不活性溶媒存在下にて、室温～還流温度で数時間～30日反応させ、次いで、得られた固形物を水若しくは水-メチルエチルケトン等の水-有機溶媒系に溶解せしめ、六フッ化アンチモン酸ナトリウム等の対応する塩を加えて激しく攪拌し、析出した液状又は固形状の生成物を分離した後、乾燥して得られる。

【0021】本発明で使用する成分(C)である波長360nm以上の波長領域において最大モル吸光係数が100以上であるスルホニウム塩は、光カチオン重合開始剤として作用するもので、光照射のみにより分解し、カチオン重合を開始するものである。その例としてチオキサントン構造を有するスルホニウム塩、アンスラキノン構造を有するスルホニウム塩、アクリドン構造を有する\*

表1

化合物No.	R <sub>10</sub>	R <sub>11</sub>	R <sub>12</sub>	R <sub>13</sub>	X
1-1	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	PF <sub>6</sub>
1-2	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	SbF <sub>6</sub>
1-3	-F	-F	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	SbF <sub>6</sub>
1-4	-OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	-OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	PF <sub>6</sub>
1-5	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7(iso)</sub>	-H	PF <sub>6</sub>
1-6	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7(iso)</sub>	-H	SbF <sub>6</sub>
1-7	-F	-F	-C <sub>3</sub> H <sub>7(iso)</sub>	-H	PF <sub>6</sub>
1-8	-F	-F	-C <sub>3</sub> H <sub>7(iso)</sub>	-H	SbF <sub>6</sub>
1-9	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7(iso)</sub>	-H	SbF <sub>6</sub>
1-10	-H	-H	-C <sub>3</sub> H <sub>7(iso)</sub>	-H	B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>
1-11	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>1</sub>	-H	PF <sub>6</sub>
1-12	-F	-F	-C <sub>1</sub>	-H	PF <sub>6</sub>
1-13	-F	-F	-C <sub>1</sub>	-H	SbF <sub>6</sub>

【0025】アンスラキノン構造を有するスルホニウム塩は例えば下記の一般式〔7〕

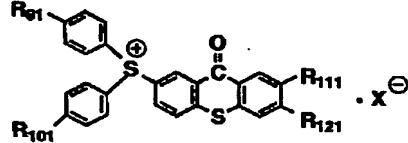
【0026】  
〔化7〕

\* スルホニウム塩等を挙げることができる。チオキサントン構造を有するスルホニウム塩は例えば下記の一般式

〔6〕

〔0022〕

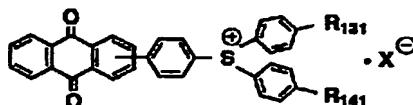
〔化6〕



〔0023〕(式中、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>は、それぞれ水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシアルキルオキシ基、アルコキシ基を表し、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>はハロゲン原子またはアルキル基を表し、R<sub>14</sub>は水素原子またはアルキル基を表し、XはSbF<sub>6</sub>、PF<sub>6</sub>、又はB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>を表す。)で示される化合物が挙げられる。アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、ブチル基等のC1～C5のアルキル基があげられ、ハロゲン原子としては、例えばF、Cl、Br、I等があげられ、アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基等のC1～C5のアルコキシ基があげられ、ヒドロキシアルキルオキシ基としては、例えばヒドロキシメチルオキシ基、ヒドロキシエチルオキシ基等のC1～C5のヒドロキシアルキルオキシ基があげらる。その具体例を表1にあげる。

〔0024〕

〔表1〕



〔0027〕(式中、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>は、それぞれ水素原子、アルキル基、ヒドロキシアルキルオキシ基またはアルコキシ基を表し、XはSbF<sub>6</sub>、PF<sub>6</sub>、またはB

(C<sub>1</sub>、F<sub>1</sub>)を表す。)で示される化合物が挙げられる。アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-ブロビル基、イソブロビル基、ブチル基等のC1～C5のアルキル基があげられ、ハロゲン原子としては、例えばF、Cl、Br、I等があげられ、アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-ブロボキシ基、イソブロボキシ基等のC1～C5のアルコキシ基があげられる。その具体例を表2にあげる。

## 【0028】

## 【表2】表2

化合物No.	置換位置	R <sub>1,1,1</sub>	R <sub>1,1,1</sub>	X
2-1	1	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	PF <sub>6</sub>
2-2	1	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	SbF <sub>6</sub>
2-3	1	-F	-F	SbF <sub>6</sub>
2-4	1	-H	-H	B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>
2-5	2	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (iso)	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (iso)	SbF <sub>6</sub>

注) 置換位置とはアントラキノン骨格上の硫黄原子の結合位置のことである。

【0029】アクリドン構造を有するスルホニウム塩は  
例えば下記の一般式(8)

\*20

表3

化合物No.	R <sub>1,1,1</sub>	R <sub>1,1,1</sub>	R <sub>1,1,1</sub>
3-1	-F	-F	-Cl
3-2	-F	-F	-Cl

【0033】これらのスルホニウム塩以外にも、例えば特開平8-165290号公報に記載されている化合物が例示される。本発明で使用する上記の(C)成分としては、波長360nm以上、好ましくは波長360～500nmの波長領域における最大モル吸光係数が100以上、好ましくは1000以上、特に好ましくは2000以上であるものがよい。波長360nm以上で吸収が無かったり、モル吸光係数が100以下の場合、硬化しなかつたりあるいは硬化が遅く問題となる。

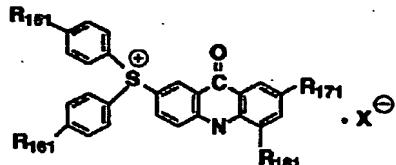
【0034】これらのスルホニウム塩のうち好ましいものとしては、例えばNo.1-2、No.1-6、No.1-7、No.1-8、No.1-11、No.1-12、No.1-13等のチオキサントン構造を有するスルホニウム塩があげられる。

【0035】本発明では、任意成分として顔料(D)を使用する。顔料(D)の具体例としては、例えば、カーボンブラック、黄鉛、モリブデン、ベンガラ、二酸化チタンあるいは酸化アルミニウムで被覆されたルチル型二酸化チタン等の無機顔料、シアニングリーン、シアニンブルー、ハンザイエロー、ベンジンイエロー、ブリリアントカーミン6B、レークレッドC、バーマネントレッドF5R等の有機顔料等を挙げることができる。

【0036】本発明の組成物の各成分(A)～(D)の使用割合は、(A)成分は、本発明の組成物中、34.7～99.7重量%が好ましく、特に好ましくは49.7～99.7重量%である。(B)成分+(C)成分の総量は、本発明の組成物中、0.3～15重量%が好ま

## \*【0030】

## 【化8】



10 【0031】(式中、R<sub>1,1,1</sub>、R<sub>1,1,1</sub>、R<sub>1,1,1</sub>は、それぞれハロゲン原子又はアルキル基を、R<sub>1,1</sub>はアルキル基を、XはSbF<sub>6</sub>又はPF<sub>6</sub>を表す。)で示される化合物が挙げられる。アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-ブロビル基、イソブロビル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基等のC1～C5のアルキル基があげられ、ハロゲン原子としては、例えばF、Cl、Br、I等があげられる。その具体例を表3にあげる。

## 【0032】

## 【表3】

化合物No.	R <sub>1,1,1</sub>	R <sub>1,1,1</sub>	R <sub>1,1,1</sub>	R <sub>1,1,1</sub>	X
3-1	-F	-F	-Cl	-	-(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) SbF <sub>6</sub>
3-2	-F	-F	-Cl	-	-(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) PF <sub>6</sub>

30 しく、特に好ましくは1～10重量%である。(B)成分と(C)成分の総量を100重量部とした場合、(B)成分と(C)成分の使用比率は、(B)成分は1～60重量部が好ましく、特に好ましくは5～50重量部であり、(C)成分は、40～99重量部が好ましく、特に好ましくは50～90重量部である。(D)成分は、0～70重量%が好ましく、特に好ましくは10～60重量%である。

【0037】本発明の組成物には、重合を損わない範囲で希釈のための溶剤や改質のための樹脂類(例えば、アクリルポリマー、ポリウレタンポリマー、ポリエステルエラストマー、ポリ塩化ビニルポリマー、アクリロニトリルゴム等)、また例えば、電気特性を改良する目的で有機カルボン酸や酸無水物を使用したり、あるいはゴム弾性をもたせるなどの目的でポリオールその他の可とう性プレポリマーを混合することができ、更に、染料、充填剤、帯電防止剤、難燃剤、消泡剤、流動調整剤、光安定剤、カップリング剤、有機溶剤等を混合して用いることができる。

【0038】本発明のエネルギー線硬化性組成物は(A)～(D)成分を、更に必要に応じ他の成分を、混合、溶解、分散、混練により調製するか又は(A)、(C)及び(D)成分を、更に必要に応じ他の成分を、まず混合、溶解、分散、混練後、(B)成分を混合、溶解し調製することができる。

50 【0039】本発明の硬化性組成物は、基材に膜厚が好

ましくは1~100μm、より好ましくは2~50μmとなるように塗布後、紫外線等のエネルギー線を照射することにより0.1秒~数分後に指触乾燥状態あるいは溶媒不溶性の状態に硬化することができる。基材としては、例えば金属、木材、紙、ゴム、プラスチック、ガラス、セラミック製品等があげられる。本発明の硬化性組成物の基材への塗布方法としては、例えばスクリーン印刷、乾式オフセット印刷等の印刷法、ロールコータ、スピンドルコータ、バーコータ等のコータを用いる方法等があげられる。適当なエネルギー線としては、高圧水銀灯、低圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、殺菌灯、レーザー光などから得られる200nm~500nmの波長を有するエネルギー線を使用するのが好ましい。エネルギー線への暴露は、エネルギー線の強度によるが、通常0.1秒~10秒程度で十分である。しかし、比較的厚い塗装物については、それ以上の時間をかけるのが好ましい。エネルギー線照射後0.1秒~数分後には重合により硬化するが、重合反応を促進するために、エネルギー線照射時またはエネルギー線照射後加熱するのが好ましい。

【0040】本発明の組成物の具体的な用途としては、例えば食缶等の金属缶用のホワイトインキ、各種印刷インキ、塗料、レジストインキ、目止め剤、接着剤等が挙げられる。本発明の組成物の硬化皮膜を有する物品としては、例えば食品用缶等の金属缶があげられる。

## 【0041】

\* 【実施例】以下、本発明を実施例、比較例により、更に具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に何等限定されるものではない。

## 【0042】実施例1~5、比較例1~3

表1に示す配合組成(数値は重量部である。)に従ってエネルギー線を配合し、三本ロールミルで混練した。これをアルミニウム板の上に10μの厚さにバーコーターで塗布し、メタルハライドランプ(80W/cm<sup>2</sup>)で8cmの距離から紫外線を200mJ/cm<sup>2</sup>照射し、次いで100°Cで5分間加熱し硬化させた。調製された組成物の硬化性、硬化塗膜の光沢について試験した。それらの結果を表4-1、表4-2に示す。

## 【0043】硬化性

①紫外線照射後：硬化塗膜をメチルエチルケトンを染め込ませた脱脂綿でラビングして塗膜に変化がない回数を測定した。

②加熱後：硬化塗膜をメチルエチルケトンを染め込ませた脱脂綿でラビングして塗膜に変化がない回数を測定した。

20 光沢：硬化塗膜の表面を目視判定した。

○・・・光沢が良好である。

△・・・ややくもりがある。

×・・・全く光沢がない。

## 【0044】

## 【表4】

\*  
表4-1

	実施例						
	1	2	3	4	5	6	7
(A) 成分							
3,4-エポキシシクロヘキシリメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカーポキシレート	84	84	84	84	68	68	68
ビスフェノールAジグリシジルエーテル					20	20	20
(B) 成分							
(イ) *1		1					
(ロ) *2			1				
(ハ) *3				1			
(ニ) *4					1		
(ホ) *5						1	
CP-66 *6						2	
CP-77 *7							2
(C) 成分							
PCI-062 *8	3	3			3	3	
PCI-064 *9			3	3			3
(D) 成分							
二酸化チタン(ルチル型)	100	100	100	100	100	100	100
その他							
UVI-6990 *10							

(7)

特開平10-120766

11

12

ポリエステル樹脂 * 1 1	10	10	10	10	10	10	10
界面活性剤 (L-7604) * 1 2	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4

## 硬化性

①紫外線照射後 (ラビング回数)	45	40	30	30	40	40	30
②加熱後 (ラビング回数)	200	200	200	200	200	200	200
光沢	以上						

【0045】

\*10\* 【表5】

表4-2

## 比較例

1 2 3 4

## (A) 成分

3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカーボキシレート	84	84	84	84
ビスフェノールAジグリシジルエーテル				

## (B) 成分

(イ) * 1	4	1	
(ロ) * 2		4	
(ハ) * 3			
(ニ) * 4			
(ホ) * 5			

CP-66 \* 6

CP-77 \* 7

## (C) 成分

PC1-062 * 8	4		
PC1-064 * 9			

## (D) 成分

二酸化チタン (ルチル型)	100	100	100	100
その他				
UVI-6990 * 10				6

ポリエステル樹脂 \* 11

界面活性剤 (L-7604) \* 12

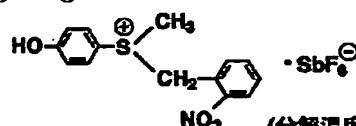
## 硬化性

①紫外線照射後 (ラビング回数)	1	0	20	5
②加熱後 (ラビング回数)	200	200	50	200
光沢	以上	以上	以上	以上

【0046】注) \* 1 : 構造式は、

【0047】

【化9】

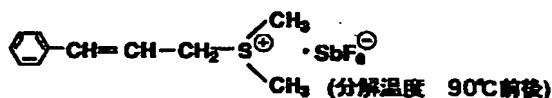


(分解温度150°C前後)

【0048】\* 2 : 構造式は、

50 【0049】

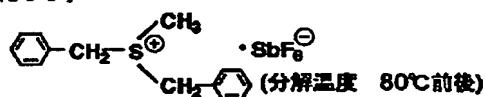
【化10】



【0050】\*3 : 構造式は、

【0051】

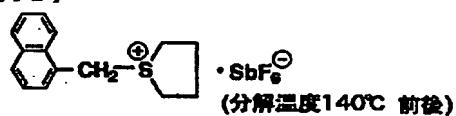
【化11】



【0052】\*4 : 構造式は、

【0053】

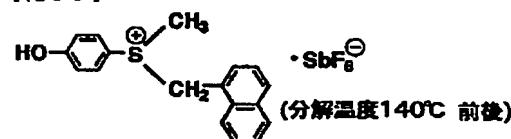
【化12】



【0054】\*5 : 構造式は、

【0055】

【化13】



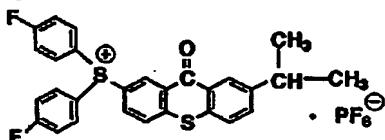
【0056】\*6 CP-66 : 旭電化工業(株)製、スルホニウム塩系熱潜性カチオン重合開始剤、プロピレンカーボネット50%希釈品。

\*7 CP-77 : 旭電化工業(株)製、スルホニウム塩系熱潜性カチオン重合開始剤、プロピレンカーボネット50%希釈品。

\*8 PCI-062 : 日本化薬(株)製、光カチオン重合開始剤、波長384nmでモル吸光係数5000、構造式

【0057】 は、

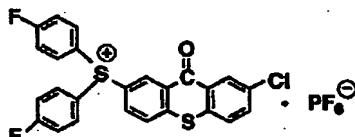
【化14】



【0058】\*9 PCI-064 : 日本化薬(株)製、光カチオン重合開始剤、波長387nmでモル吸光係数4580、構造式は、

【0059】

【化15】



【0060】\*10 UVI-6990 : ユニオンカーバイド(株)製、光カチオン重合開始剤、プロピレンカーボネット50%希釈品、波長360nm以上での吸収なし。

\*11 ポリエステル樹脂：東洋紡績社製「バイロン220」分子量2000~3000。

\*12 L-7604 : 日本コニカ社製、界面活性剤。

【0061】表1の結果から明らかなように、本発明の組成物は、特に顔料を含有する組成において、紫外線による硬化性、光沢等に優れている。

【0062】

【発明の効果】本発明のエネルギー線硬化性組成物は、スルホニウム塩系熱潜性カチオン重合開始剤(B)と波長360nm以上の波長領域における最大モル吸光係数が100以上のスルホニウム塩系光カチオン重合開始剤(C)を併用することにより、特に顔料系で硬化性、光沢等に優れ、優れた物性の硬化物を与える。